

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): NISHIMINE, Masanobu et al.

Application No.:

Group:

Filed: December 4, 2001

Examiner:

For: PARTICULATE SILICA AND ITS PREPARATION



Handwritten notes: #3, P.G., 4-3-02

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

December 4, 2001
0171-0801P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-369466	12/05/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: _____

ANDREW D. MEIKLE
Reg. No. 32,868
P. O. Box 747
Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/ka

NISHIMINE, Masanobu et al. ()
Dec. 4, 2001
BSKB, LLP
(703) 205-8000
0171-0801P
1 of 1

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-369466

出 願 人

Applicant(s):

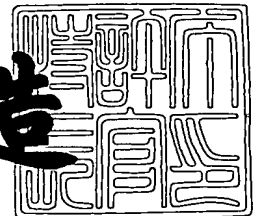
信越化学工業株式会社



2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3075950

【書類名】 特許願

【整理番号】 12658

【提出日】 平成12年12月 5日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C07F 07/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

【氏名】 西峯 正進

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 上野 進

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

【氏名】 谷藤 陽一

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 小池 寛善

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 岩瀬 富雄

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 瀬在 道昌

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

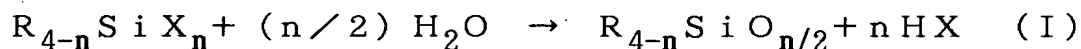
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微細シリカの製造方法及びこれによって得られる微細シリカ

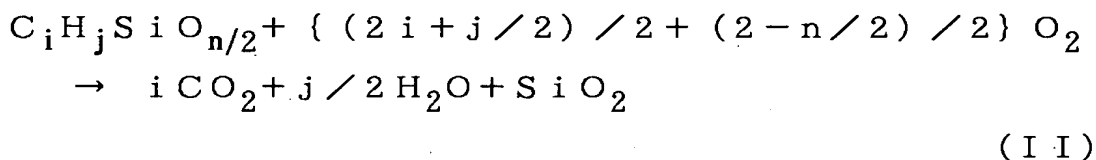
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 $R_{4-n}SiX_n$ (R は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基、X はハロゲン原子を示し、n は 1～3 の整数であるが、R がフェニル基の場合、n は 3 である。) で示される少なくとも 1 種のオルガノハロシランのガスと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと、遊離酸素を含有するガスとの混合ガスを、バーナーを通して反応室に供給し、上記オルガノハロシランを下記式 (I)



(R, X, n は上記と同様である。)

で示されるように火炎加水分解して、更に下記式 (II)



(C_iH_j は R_{4-n} の一般形であり、R が水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基に応じて $i = 0 \sim 6$ 、 $j = 1 \sim 15$ の値となり、n は上記と同様であるが、R がフェニル基の場合、n は 3 である。)

で示される酸化反応を経て、微細シリカを製造するに当り、上記燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスの混合量を、該可燃性ガス燃焼後の水蒸気量が上記式 (I) における化学等量の 1～6 倍であり、オルガノハロシラン 1 モルに対して 1/2～9 モルの割合となるようにし、かつ上記バーナーとして多重管バーナーを使用し、上記混合ガスを該バーナーの中心管ガス出口線速が標準状態換算で 50～120 m/sec となるように該バーナーの中心管に供給することを特徴とする微細シリカの製造方法。

【請求項 2】 上記遊離酸素含有ガスの混合量を酸素換算で、上記式 (II) の $C_iH_jSiO_{n/2}$ から SiO_2 を合成するのに必要な酸素等量と上記可燃性ガスの理論燃焼に必要な酸素等量の合計に対して 1.0～2.0 倍の量となるようにした請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 オルガノハロシランが、金属珪素とメチルクロライドによるジメチルジクロロシラン合成で副生されるメチルトリクロロシランである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスが水素である請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 遊離酸素を含有するガスが空気である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 6】 多重管バーナーが 4 重管であり、中心管にガス状オルガノハロシランと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと、遊離酸素を含有するガスとの混合ガスを供給し、中心管を取り囲むように配置された 2 重管目に遊離酸素を含有するガスを供給し、2 重管目を取り囲むように配置された 3 重管目に可燃性ガスを供給し、3 重管目を取り囲むように配置された 4 重管目に遊離酸素を含有するガスを供給する請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】 多重管バーナーが 3 重管であり、中心管にガス状オルガノハロシランと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと、遊離酸素を含有するガスとの混合ガスを供給し、中心管を取り囲むように配置された 2 重管目に遊離酸素を含有するガスを供給し、2 重管目を取り囲むように配置された 3 重管目に可燃性ガスを供給する請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】 多重管バーナーが 2 重管であり、中心管にガス状オルガノハロシランと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと、遊離酸素を含有するガスとの混合ガスを供給し、中心管を取り囲むように配置された 2 重管目に遊離酸素を含有するガスを供給する請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】 2 重管目のガス出口線速を中心管ガスの出口線速の 10～80%とした請求項 6、7 又は 8 記載の方法。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の方法で製造された比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、1 次粒子径の対数標準偏差が 0.5 以下である微細シリカ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細シリカの製造方法及びこれによって得られる微細シリカに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

火炎加水分解法によって得られる微細シリカは、微粒子、高純度、高分散であることから、以下の目的に使用される。

- ①液体の増粘、沈降防止、分散助剤。
- ②エラストマー、ポリマーの補強充填剤。
- ③粉体の固結防止、流動性改善剤。

【0003】

なかでも、シリコーン樹脂に用いる場合は、先述の微細シリカの特徴が有効に作用し、必要不可欠の材料となっている。

【0004】

火炎加水分解法による微細シリカはテトラクロロシランを水素、空気と予混合し、燃焼して製造することが一般的である（特公昭47-46274号公報等）が、シリコーンメーカーにとっては、テトラクロロシランの代わりに、ジメチルジクロロシラン等の合成で副生するメチルトリクロロシラン等のオルガノハロシランを原料にできれば都合がよい。

【0005】

そこで、オルガノハロシランから微細シリカを合成する方法（特公昭56-38526号公報、特公昭58-54085号公報、特許第2889202号等）も知られている。しかし、これらの特許にも記載されている通り、オルガノハロシランを原料とした場合、条件を整えないと、カーボンが残留し、黒ずんだシリカしか得られない。

【0006】

しかも、オルガノハロシランはそれ自体が可燃物であり、火炎が長くなると同時に火炎温度分布にばらつきを生じるため、シリカ粒子のばらつきが大きくなり巨粒が発生し易くなる。このような微細シリカをシリコーンゴムの充填剤

として用いた場合、意外なことに成型物のゴム強度などゴム物性に顕著な影響を及ぼさない。しかし、成型物とした際の透明性が悪くなる。シリコンゴムの場合、透明性のような外観は商品価値として重要なポイントである。

【 0 0 0 7 】

前述の特許はオルガノハロシランから、カーボン残留による黒ずみのない比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の微細シリカを合成できることを記載しているが、比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、1次粒子の粒度分布が狭い、シリコン成型物にした際の透明性に優れるシリカの合成方法には言及されていない。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ガス状オルガノハロシランを、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと遊離酸素含有ガスで火炎加水分解し、微細シリカを合成するに当り、比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ で、1次粒子径の対数標準偏差が0.5以下という粒度分布の狭い、シリコンゴムに配合した場合透明性に優れる微細シリカを得ることができる製造方法及びこれによって得られる微細シリカを提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

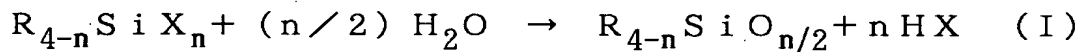
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ガス状オルガノハロシラン、特に金属珪素とメチルクロライドによるジメチルジクロロシラン合成で副生されるメチルトリクロロシラン等のメチルクロロシラン類を、水素ガス等の燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガス及び空気等の遊離酸素含有ガスを反応室に供給するに際し、上記燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスの混合量を、該可燃性ガス燃焼後の水蒸気量が下記式（I）における化学等量の1～6倍となるようにし、かつ上記バーナーとして多重管バーナーを使用し、上記混合ガスを該バーナーの中心管ガス出口線速が標準状態換算で $50 \sim 120 \text{ m/sec}$ となるように該バーナーの中心管に供給することにより、微細シリカの比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、1次粒子径の対数標準偏差が0.5以下という粒度分布の狭い、シリコン成型物としての透明性に優れる微細シリカが得られるこ

とを知見した。またこの場合、式 $R_{4-n}SiX_n (C_iH_jSiO_{n/2})$ から SiO_2 を合成するに必要な酸素等量と上記可燃性ガスの燃焼に必要な酸素等量の合計に対して 1.0～2.0 倍の量となるだけの酸素を含有した遊離酸素含有ガスを混合することがより好ましいことを知見し、本発明をなすに至った。

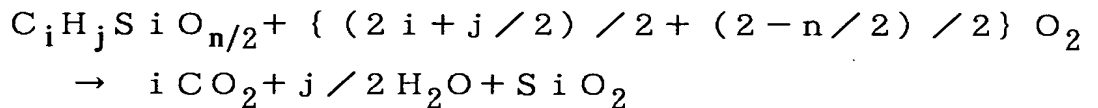
【0010】

従って、本発明は、式 $R_{4-n}SiX_n$ (R は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基、X はハロゲン原子を示し、n は 1～3 の整数であるが、R がフェニル基の場合、n は 3 である。) で示される少なくとも 1 種のオルガノハロシランのガスと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと、遊離酸素を含有するガスとの混合ガスを、バーナーを通して反応室に供給し、上記オルガノハロシランを下記式 (I)



(R, X, n は上記と同様である。)

で示されるように火炎加水分解して、更に下記式 (II)



(II)

(C_iH_j は R_{4-n} の一般形であり、R が水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基に応じて $i = 0 \sim 6$ 、 $j = 1 \sim 15$ の値となり、n は上記と同様であるが、R がフェニル基の場合、n は 3 である。)

で示される酸化反応を経て、微細シリカを製造するに当り、上記燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスの混合量を、該可燃性ガス燃焼後の水蒸気量が上記式 (I) における化学等量の 1～6 倍であり、オルガノハロシラン 1 モルに対して 1/2～9 モルの割合となるようにし、かつ上記バーナーとして多重管バーナーを使用し、上記混合ガスを該バーナーの中心管ガス出口線速が標準状態換算で 50～120 m/sec となるように該バーナーの中心管に供給することを特徴とする微細シリカの製造方法を提供する。また、本発明は、かかる方法で製造された比表面積が 100～400 m²/g であり、1 次粒子径の対数標準偏差が 0.5 以下である微細シリカを提供する。

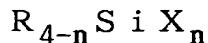
【 0 0 1 1 】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の微細シリカの製造方法は、ガス状オルガノハロシランと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガス、及び、遊離酸素を含有するガスを予混合し、これを反応室に供給し、火炎加水分解するものである。この場合、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスの量と、バーナー形状と、予混合ガスのバーナー噴出速度が一定の条件を満たすことが必要であり、可燃性ガスに対する酸素の量、バーナー形状をある一定の範囲に調整することが好ましい。オルガノハロシランを原料とした微細シリカの製造にあたっては、かかる条件を満たすことにより、比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、1次粒子の粒度分布が狭い、透明性に優れたシリコーン成型物となり得る微細シリカが得られる。

【 0 0 1 2 】

ここで、オルガノハロシランとしては、下記式



(式中、Rは水素原子、メチル基、エチル基、又はフェニル基を示し、Xは塩素等のハロゲン原子を示し、nは1～3の整数を示すが、Rがフェニル基の場合、nは3である。)

で示されるものであれば特に制限はないが、ガス化してバーナーに供給する必要があるため、沸点が250℃以下のものが好ましく、具体的にはメチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のオルガノハロシランが例示される。特に金属珪素とメチルクロライドとによってジメチルジクロロシランを合成する際の副生物が有利に用いられる。

【 0 0 1 3 】

また、燃焼して水蒸気(H_2O)を生成する可燃性ガスとしては、水素が好適に用いられるが、メタン、プロパン、及びガス状メタノールなども用いられる。

一方、遊離酸素を含むガスとしては、空気が経済上から好ましい。

【 0 0 1 4 】

上記ハロシランを火炎加水分解する方法としては、多重管バーナーが用いられる。

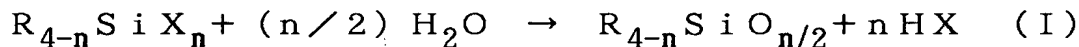
具体的には、図1に示すようなオルガノハロシランと、燃焼して水蒸気を生成する可燃性ガス、遊離酸素を含有するガスを予混合したガスが供給される中心管1を、内側より外側に向けて順次取り囲む、遊離酸素を含有するガス供給管2、可燃性ガス供給管3、遊離酸素を含有するガス供給管4からなる4重管バーナーを用いることができるが、遊離酸素を含有するガス供給管4の無い3重管バーナー、可燃性ガス供給管3も無い2重管バーナーも使用できる。

【0015】

ここで、2重管目の遊離酸素を含有するガスは空気が好適に用いられ、3重管目の可燃性ガスは水素が好適に用いられ、4重管目の遊離酸素を含有するガスは空気が好適に用いられる。

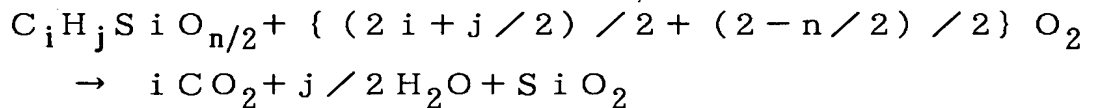
【0016】

本発明においては、上記オルガノハロシランのガスと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと、遊離酸素を含有するガスとの混合ガスを、バーナーを通して反応室に供給し、上記オルガノハロシランを下記式(I)



(R, X, nは上記と同様である。)

で示されるように火炎加水分解して、更に下記式(II)



(II)

(C_iH_j は R_{4-n} の一般形であり、Rが水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基である種類に応じて $i=0\sim6$ 、 $j=1\sim15$ となる。nは上記と同様である。)

で示される酸化反応を経て、微細シリカを製造する。

【0017】

この場合、本発明において、シリコーンゴムに配合した場合、透明性に優れる微細シリカを得るには、この中心管に供給する前述の混合ガスを、前述の多重管バーナーの中心管へ供給し、この中心管のガス出口の線速が $50\sim120\text{ m/s}$ (標準状態換算)となるように反応室へ供給することである。

【 0 0 1 8 】

このガス線速はオルガノハロシランから微細シリカを合成している公知の値に比べて著しく大きい。例えば先述の特公昭 5 6 - 3 8 5 2 6 号公報に記載されている実施例 1 では 1 7 . 6 m / s、実施例 2 では 0 . 6 m / s、実施例 3 では 9 . 5 m / s、実施例 4 では 1 0 . 5 m / s である（各々標準状態換算）。

【 0 0 1 9 】

この出口ガス線速を速くする効果は、流れの場における速度勾配を大きくし、乱れを大きくすると共に渦スケールを小さくすることにあると考えられる。この乱れの増加は伝播火炎面積を増大させ、燃焼速度を増加させる。このため火炎中でのオルガノハロシランの加水分解が促進され、粒度分布の中の少ないシリカが合成されるのではないかと考えられる。

【 0 0 2 0 】

多重管バーナーを使用する本発明の場合、中心管から噴出される混合ガスとその外側を取り巻く 2 重管目から噴出される空気には速度勾配を持たせることが好ましく、その比率は、2 重管目のガス出口線速が中心管ガスの出口線速の 1 0 ~ 8 0 % とすることがよい。

【 0 0 2 1 】

これらの制限条件下では比表面積が $1 0 0 \sim 4 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、1 次粒子径の対数標準偏差が 0 . 5 以下という粒度分布の狭い微細シリカが得られることが判明した。なお、ここでいう比表面積は B E T 法によるものである。

【 0 0 2 2 】

また、1 次粒子の粒子径及び粒度分布は電子顕微鏡で撮影した写真から求めた。粉粒体では粒子径の対数をとって頻度分布曲線を描けば、ほぼ正規分布になることが知られており、下記式によって得られる対数標準偏差（ $= \sigma$ ）が小さいほど、粒子径が揃っていることを意味する。

【 0 0 2 3 】

【数 1】

$$\ln X_{av} = \sum^n \ln X / n$$

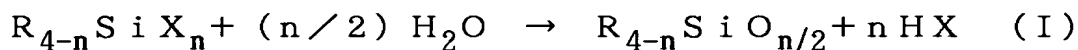
$$\sigma^2 = \sum^n (\ln X - \ln X_{av})^2 / (n-1)$$

$$\text{対数標準偏差} = \sqrt{\sigma^2} = \sigma$$

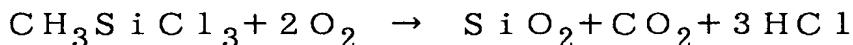
ここで、Xは粒子径、nは粒子数を表す。

【0024】

更に、ガス状オルガノハロシランに対する燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスの割合を、燃焼後の水蒸気として (n/2) の 1.0～6.0 倍モル、好ましくは 1.0～2.0 倍モル混合する過程を経ることである。



これは、上述の式 (I) からわかるように可燃性ガスから発生する水蒸気を、オルガノハロシランが加水分解するのに十分な量を供給する必要があることを示している。例えばオルガノハロシランからシリカを合成する場合の量論式として、メチルトリクロロシランの場合は次のように表すことができる。



【0025】

この式ではメチルトリクロロシランからのシリカ合成において、量論上水蒸気は必要ないことを示している。事実シリカを合成するだけならば式 (I) で示されるほど十分な水蒸気を発生させる可燃性ガスは必要ではない。しかし、1次粒子径のばらつきが少ない微細シリカを得るにはオルガノハロシランの加水分解を考慮した水蒸気量が必要である。これはオルガノハロシランの官能基である炭化水素などの燃焼によって発生する水蒸気は、この燃焼速度が遅いためオルガノハロシランの加水分解に寄与しづらい、逆に言うとバーナー出口近傍では加水分解に必要な水蒸気が欠乏するために粒子の粗大化が起こるのではないかと考えられる。従って、燃焼速度の速い水素が好適に使用される。また、この水蒸気はシリカ表面に活性なOH基を持たせることにも寄与している。可燃性ガスの存在は安定した火炎形成を助ける役目もする。

【 0 0 2 6 】

好ましくは、 $R_{4-n}SiO_{n/2}$ 、即ち $C_iH_jSiO_{n/2}$ から SiO_2 を合成するのに要な酸素等量と上記可燃性ガスの燃焼に必要な酸素等量の合計の1～2倍の量となるだけの酸素を含んだ遊離酸素含有ガスを混合する。

【 0 0 2 7 】

これは公知の通り、オルガノハロシランに由来するカーボンの残留を防止するのに十分な遊離酸素を含有するガスの量を、混合する必要があると共に、火炎温度を調節する役目を果たしている。特に、微細シリカの比表面積は火炎温度と相関があることは知られており、オルガノハロシランと可燃性ガスの燃焼によって発生する発熱量と、遊離酸素を含有するガス、一般的には空気の量によって火炎温度を調節し、目的とする比表面積の微細シリカを合成している。

【 0 0 2 8 】

なお、上記の条件を満足する以外は、常法によりオルガノハロシランの火炎加水分解によって微細シリカ（微細シリカ）を製造することができ、火炎加水分解の条件等については公知の条件を採用し得る。

【 0 0 2 9 】

本発明により得られた微細シリカは、従来から使用されているいずれの用途にも好適に用いられるものであるが、特に透明性に優れたシリコーン成型物を与える充填剤として好適である。

【 0 0 3 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、オルガノハロシランを原料とする微細シリカ製造において、比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、1次粒子の粒度分布が狭い、シリコーン成型物としての透明性に優れる微細シリカを製造することができる。

【 0 0 3 1 】

特に、これまでシリコーンメーカーにとってその処理方法が問題となっていた、金属珪素とメチルクロライドによるジメチルジクロロシラン合成で副生されるメチルトリクロロシランなどの副生物を有利に使用し、シリコーンゴムに配合した際透明性に優れたシリコーン成型物となり得る微細シリカを得られる。

【 0 0 3 2 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において部は重量部を示す。

【 0 0 3 3 】

【実施例 1】

図 1 に示す 4 重管バーナーを使用した。

メチルトリクロロシランを 45 kg/h 、水素を $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、乾燥空気を $124 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 予め混合したガスを、バーナーの中心管に供給した。なお、メチルトリクロロシランは蒸発器で加熱し、ガスとして供給した。この混合ガスの噴出し速度は 82 m/s （標準状態換算）である。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 2 に供給した。

水素を $6.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素供給管 3 に供給した。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 4 に供給した。

上記以外に乾燥空気を $99.8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、反応室に供給した。

【 0 0 3 4 】

これにより微細シリカが 18 kg/h で得られた。BET 法により測定した微細シリカの比表面積は $210 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この微細シリカの電子顕微鏡写真を図 2 に示す。これから 1 次粒子径を測定し、粒度分布並びに対数標準偏差を計算した。この粒度分布を表 2 に示す。対数標準偏差は 0.33 であった。この微細シリカを次の配合処方でシリコーンゴム組成物とした。

【 0 0 3 5 】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンとして $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位 99.85 モル%、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 単位 0.15 モル% からなり、分子鎖末端が $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位で封鎖された重合度が約 7,000 のメチルビニルポリシロキサン生ゴムを使用した。上記メチルビニルポリシロキサン生ゴム 100 部、(B) 成分の補強性シリカとして上記で合成した微細シリカ 40 部、分散剤として分子鎖両末端に水酸基を含有するジメチルポリシロ

キサン（重合度 10）8部をニーダー中で均一に混合し、170℃で2時間熱処理を行った。

【0036】

得られたシリコンゴム組成物に、(C)成分の硬化剤として2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-2, 5-ジメチルヘキサン0.5部を加えた後、厚さ10mmのプレス板で170℃×10分間プレスキュアしてシート状の成型物を得た。

【0037】

得られた成型物を自動分光光度計（（株）日立製作所製、U-3400形）で可視光領域における透過率を測定したところ以下の通りであり、透明なシリコン成型物が得られた。

500nm 22%、600nm 36%、700nm 47%

【実施例2】

図1に示す4重管バーナーを使用した。

メチルトリクロロシランを50kg/h、水素を11.3Nm³/h、乾燥空気を125Nm³/h予め混合したガスを、バーナーの中心管に供給した。なお、メチルトリクロロシランは蒸発器で加熱し、ガスとして供給した。この混合ガスの噴出し速度は50m/s（標準状態換算）である。

乾燥空気を13.7Nm³/h、空気供給管2に供給した。

水素を6.6Nm³/h、水素供給管3に供給した。

乾燥空気を13.7Nm³/h、空気供給管4に供給した。

上記以外に実施例1と同様に乾燥空気を反応室に供給した。

【0038】

これにより微細シリカが20kg/hで得られた。BET法により測定した微細シリカの比表面積は215m²/gであった。実施例1と同様の方法により、粒度分布並びに対数標準偏差を求めた。この粒度分布を表2に示す。対数標準偏差は0.45であった。

【0039】

実施例1と同様の方法によりシート厚10mmの成型物を得た。同様の方法に

より透過率を測定したところ以下の通りであった。

500nm 18%、600nm 33%、700nm 46%

得られたシリコンゴム組成物の透明性は実施例1とほぼ同等であった。

【0040】

〔実施例3〕

図1に示す4重管バーナーを使用した。

メチルジクロロシランを38kg/h、水素を11.3Nm³/h、乾燥空気を140Nm³/h予め混合したガスを、バーナーの中心管に供給した。なお、メチルジクロロシランは蒸発器で加熱し、ガスとして供給した。この混合ガスの噴出し速度は、90m/s（標準状態換算）である。

乾燥空気を13.7Nm³/h、空気供給管2に供給した。

水素を6.6Nm³/h、水素供給管3に供給した。

乾燥空気を13.7Nm³/h、空気供給管4に供給した。

上記以外に実施例1と同様に乾燥空気を反応室に供給した。

【0041】

これにより微細シリカが20kg/hで得られた。BET法により測定した微細シリカの比表面積は215m²/gであった。実施例1と同様の方法により、粒度分布並びに対数標準偏差を求めた。この粒度分布を表2に示す。対数標準偏差は0.41であった。

【0042】

実施例1と同様の方法によりシート厚10mmの成型物を得た。同様の方法により透過率を測定したところ以下の通りであった。

500nm 20%、600nm 36%、700nm 45%

得られたシリコンゴム組成物の透明性は実施例1とほぼ同等であった。

【0043】

〔比較例1〕

図1に示す4重管バーナーを使用した。

メチルトリクロロシランを50kg/h、水素を15Nm³/h、乾燥空気を128Nm³/h予め混合したガスを、バーナーの中心管に供給した。なお、メ

チルトトリクロロシランは蒸発器で加熱し、ガスとして供給した。この混合ガスの噴出し速度は、 21 m/s （標準状態換算）である。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 2 に供給した。

水素を $6.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素供給管 3 に供給した。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 4 に供給した。

上記以外に乾燥空気を $95.8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、バーナー周囲に供給した。

【0044】

これにより微細シリカが 20 kg/h で得られた。BET 法により測定した微細シリカの比表面積は $215 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例 1 と同様の方法により、粒度分布並びに対数標準偏差を求めた。この電子顕微鏡写真を図 3 に、粒度分布を表 2 に示す。対数標準偏差は 0.60 であった。図 2 の写真に比べて粗粒の割合が多いことがわかる。

【0045】

実施例 1 と同様の方法によりシート厚 10 mm の成型物を得た。同様の方法により透過率を測定したところ以下の通りであった。

500 nm 6%、 600 nm 15%、 700 nm 26%

得られたシリコンゴム組成物の透明性は実施例 1 より劣っていた。

【0046】

[比較例 2]

図 1 に示す 4 重管バーナーを使用した。

メチルトトリクロロシランを 50 kg/h 、水素を $7.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、乾燥空気を $97.8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 予め混合したガスを、バーナーの中心管に供給した。なお、メチルトトリクロロシランは蒸発器で加熱し、ガスとして供給した。この混合ガスの噴出し速度は 64 m/s （標準状態換算）である。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 2 に供給した。

水素を $6.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素供給管 3 に供給した。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 4 に供給した。

上記以外に乾燥空気を $164.8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、バーナー周囲に供給した。

【0047】

これにより微細シリカが 20 kg/h で得られた。BET法により測定した微細シリカの比表面積は $220 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例1と同様の方法により、粒度分布並びに対数標準偏差を求めた。この電子顕微鏡写真を図4に、粒度分布を表2に示す。対数標準偏差は0.77であった。図2の写真に比べて粗粒の割合が多くしかも巨大粒が存在している。

【0048】

実施例1と同様の方法によりシート厚 10 mm の成型物を得た。同様の方法により透過率を測定したところ以下の通りであった。

500 nm 1%、 600 nm 3%、 700 nm 10%

得られたシリコンゴム組成物の透明性は実施例1より明らかに劣っていた。

【0049】

〔実施例4〕

図1に示す4重管バーナーを使用した。

メチルトリクロロシランを 50 kg/h 、水素を $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、乾燥空気を $132 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 予め混合したガスを、バーナーの中心管に供給した。なお、メチルトリクロロシランは蒸発器で加熱し、ガスとして供給した。この混合ガスの噴出し速度は 87 m/s (標準状態換算) である。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管2に供給した。

水素を $6.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素供給管3に供給した。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管4に供給した。

上記以外に乾燥空気を $91.8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、バーナー周囲に供給した。

【0050】

これにより微細シリカが 20 kg/h で得られた。BET法により測定した微細シリカの比表面積は $305 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例1と同様の方法により、粒度分布並びに対数標準偏差を求めた。この粒度分布を表2に示す。対数標準偏差は0.45であった。

【0051】

実施例1と同様の方法によりシート厚 10 mm の成型物を得た。同様の方法により透過率を測定したところ以下の通りであった。

500nm 42%、600nm 52%、700nm 58%

【実施例 5】

合成量の増加に伴う影響をみるため、装置スケールを大きくして実施した。

図 1 に示す 4 重管バーナーを使用した。

メチルトリクロロシランを 125 kg/h 、水素を $37.4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、乾燥空気を $320 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 予め混合したガスを、バーナーの中心管に供給した。なお、メチルトリクロロシランは蒸発器で加熱し、ガスとして供給した。この混合ガスの噴出し速度は 50 m/s （標準状態換算）である。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 2 に供給した。

水素を $9.4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素供給管 3 に供給した。

乾燥空気を $13.7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、空気供給管 4 に供給した。

上記以外に乾燥空気を反応室に供給した。

【0052】

これにより微細シリカが 50 kg/h で得られた。BET 法により測定した微細シリカの比表面積は $205 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例 1 と同様の方法により、粒度分布並びに対数標準偏差を求めた。この粒度分布を表 2 に示す。対数標準偏差は 0.30 であった。

【0053】

実施例 1 と同様の方法によりシート厚 10 mm の成型物を得た。同様の方法により透過率を測定したところ以下の通りであった。

500nm 22%、600nm 37%、700nm 48%

得られたシリコンゴム組成物の透明性は実施例 1 とほぼ同等であり、装置スケールを大きくしても合成される微細シリカの物性に影響がなかった。

実施例及び比較例を以下の表 1 にまとめる。

【0054】

【表 1】

	原料	水蒸気 の倍数 [(n/2) ×倍数]	ガス出口 線速 (m/s)	比表 面積 (m ² /g)	透過率(%)			数平均 粒子径 (nm)	対数漂 準偏差
					500nm	600nm	700nm		
実施例 1	メルトリ クロシテン	1.49	82	210	22	36	47	13.3	0.33
実施例 2	メルトリ クロシテン	1.00	50	215	18	33	46	11.9	0.45
実施例 3	メルトリ クロシテン	1.51	90	215	20	36	45	11.4	0.41
比較例 1	メルトリ クロシテン	1.33	21	215	6	15	26	12.6	0.60
比較例 2	メルトリ クロシテン	0.67	64	220	1	3	10	11.7	0.77
実施例 4	メルトリ クロシテン	1.33	87	305	42	52	58	7.6	0.45
実施例 5	メルトリ クロシテン	1.33	50	205	22	37	48	12.4	0.30

【 0 0 5 5 】

【表 2】

粒度分布(単位:%)

粒子径 (nm)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	実施例 4	実施例 5
00~05	0.2	3.3	2.3	8.7	3.2	14.6	0.4
05~10	20.4	35.7	40.8	29.5	35.6	76.5	20.5
10~15	48.8	34.6	36.5	32.8	30.9	8.2	62.4
15~20	25.7	23.1	17.9	18.4	17.3	0.7	15.0
20~25	3.8	2.9	2.2	5.8	6.6	0	1.2
25~30	1.0	0.4	0.2	2.5	2.4	0	0.3
30~35	0.2	0	0	1.4	0.9	0	0.1
35~40	0	0	0	0.5	0.2	0	0.1
40~45	0	0	0	0.3	0.2	0	0
45~50	0	0	0	0.1	0.1	0	0
50~55	0	0	0	0	0.1	0	0
55~60	0	0	0	0	0.4	0	0
60 以上	0	0	0	0	2.1	0	0
備考					100nm 以上 の巨大粒 あり		

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施に用いる 4 重管の概略断面図である。

【図 2】

実施例 1 で得た微細シリカの電子顕微鏡写真（倍率×50K）である。

【図 3】

比較例 1 で得た微細シリカの電子顕微鏡写真（倍率×50K）である。

【図 4】

比較例 2 で得た微細シリカの電子顕微鏡写真（倍率×50K）である。

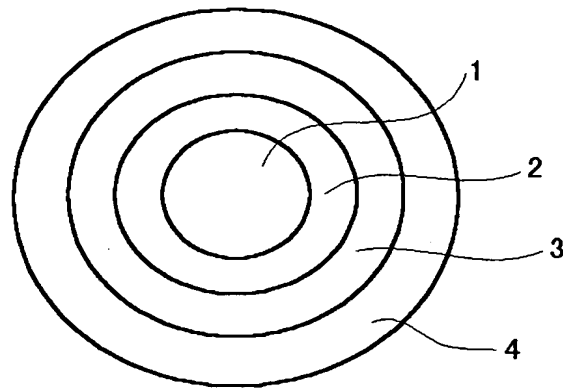
【符号の説明】

- 1 中心管
- 2 遊離酸素を含有するガス供給管
- 3 可燃性ガス供給管
- 4 遊離酸素を含有するガス供給管

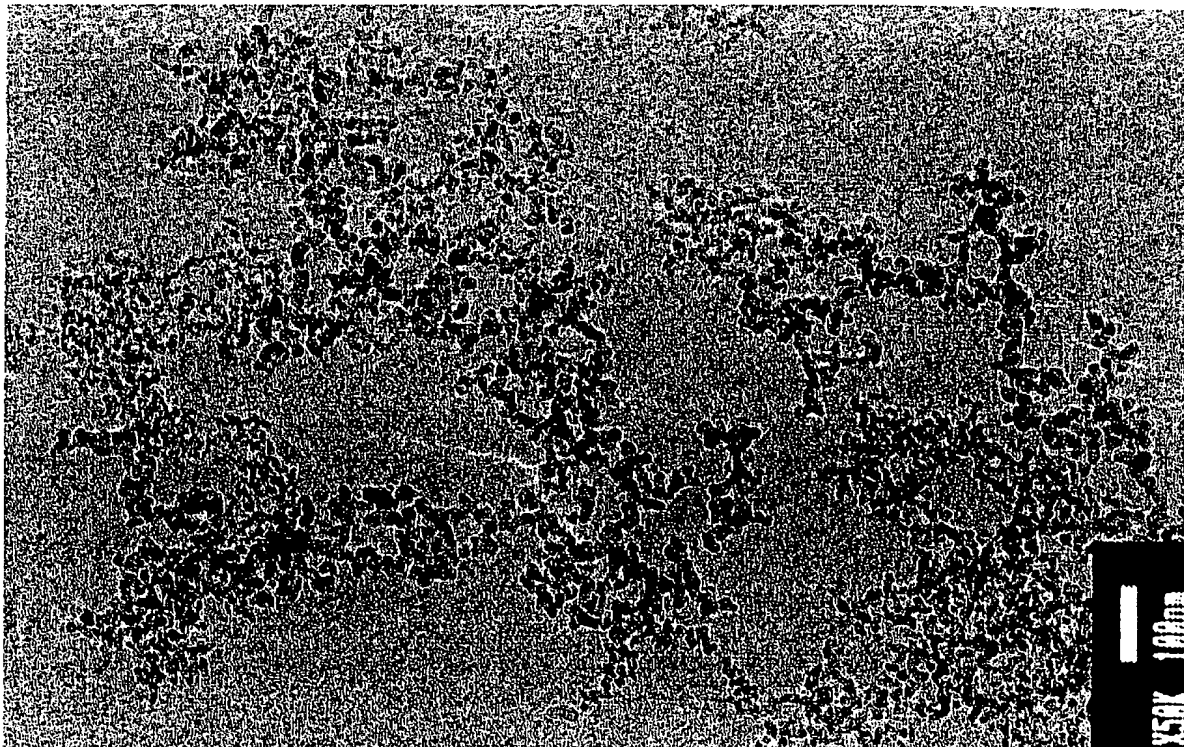
【書類名】

図面

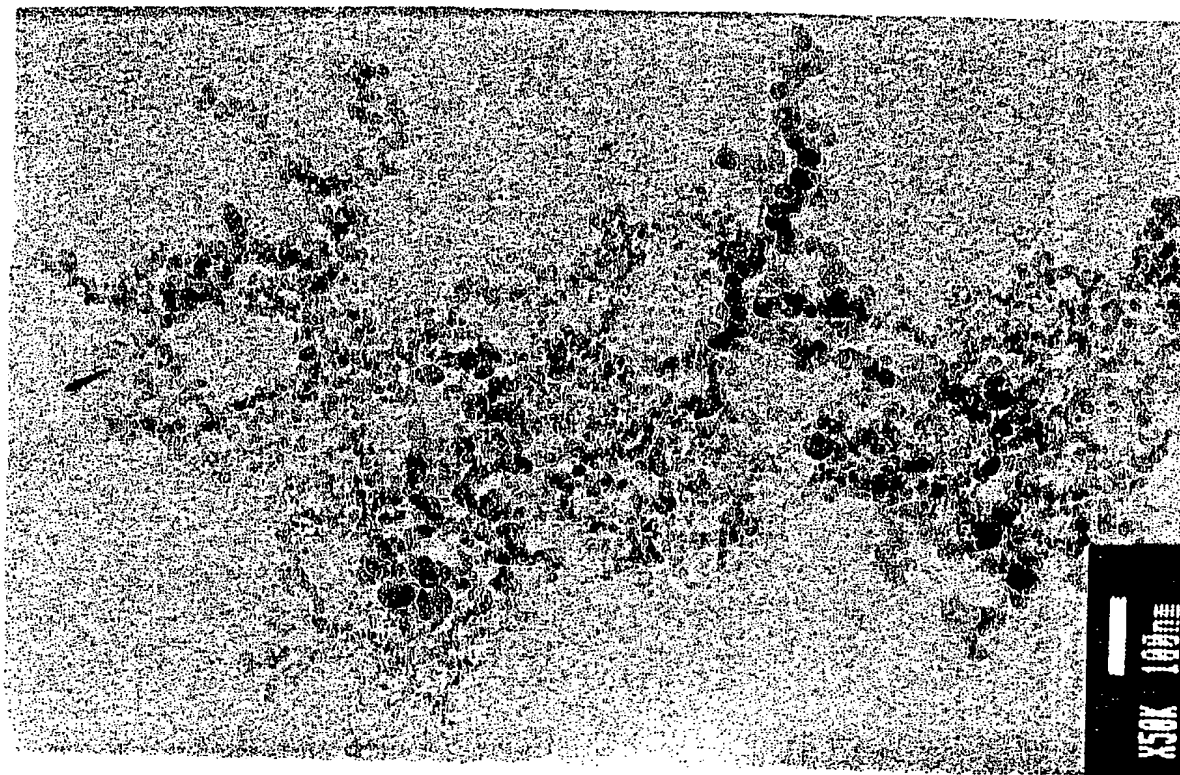
【図 1】



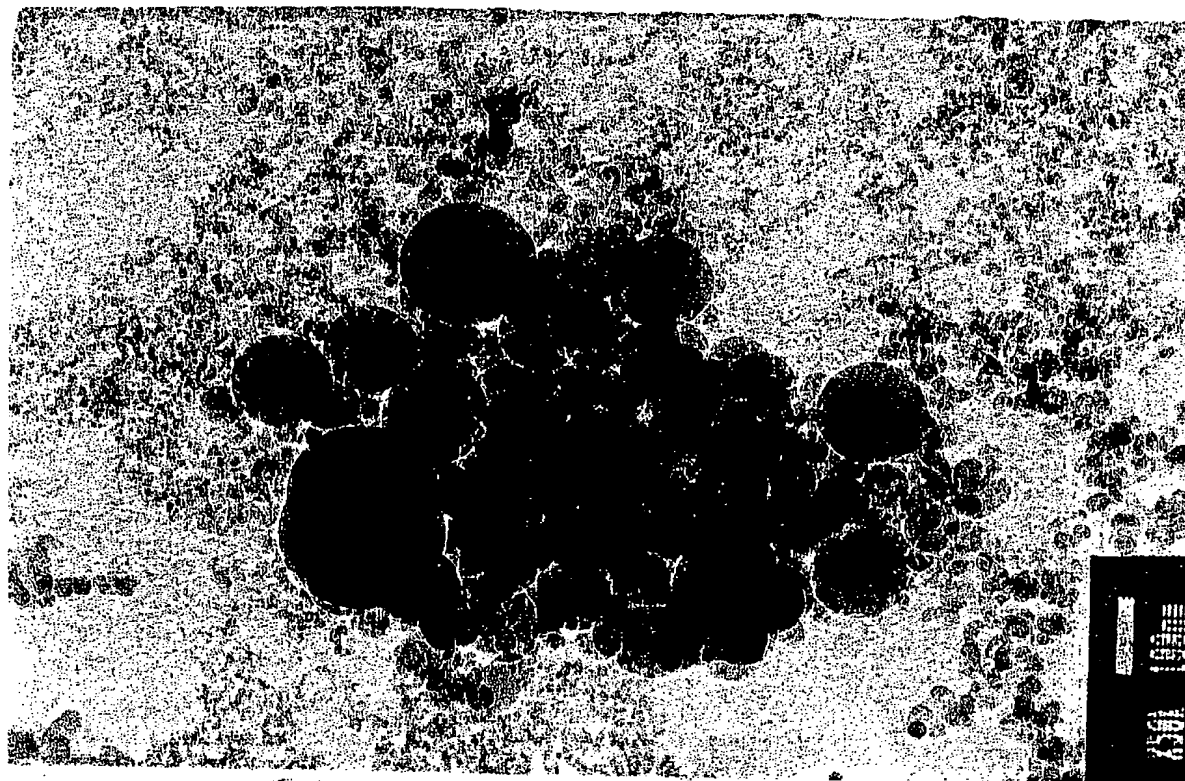
【図 2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 オルガノハロシランのガスと、燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスと、遊離酸素を含有するガスとの混合ガスを、バーナーを通して反応室に供給し、上記オルガノハロシランを火炎加水分解して、更に酸化反応を経て、微細シリカを製造するに当り、上記燃焼して水蒸気を発生する可燃性ガスの混合量を、該可燃性ガス燃焼後の水蒸気量が化学等量の1～6倍であり、オルガノハロシラン1モルに対して1/2～9モルの割合となるようにし、かつ上記バーナーとして多重管バーナーを使用し、上記混合ガスを該バーナーの中心管ガス出口線速が標準状態換算で50～120m/secとなるように該バーナーの中心管に供給することを特徴とする微細シリカの製造方法。

【効果】 本発明によれば、オルガノハロシランを原料とする微細シリカ製造において、比表面積が100～400m²/gであり、1次粒子の粒度分布が狭い、シリコン成型物としての透明性に優れる微細シリカを製造することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社